

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number :

2001-011634

(43) Date of publication of application : 16.01.2001

(51) Int. Cl.

C23C 16/44  
H01L 21/31

(21) Application number : 11-187734

(71) Applicant : LINTEC:KK

(22) Date of filing : 01.07.1999

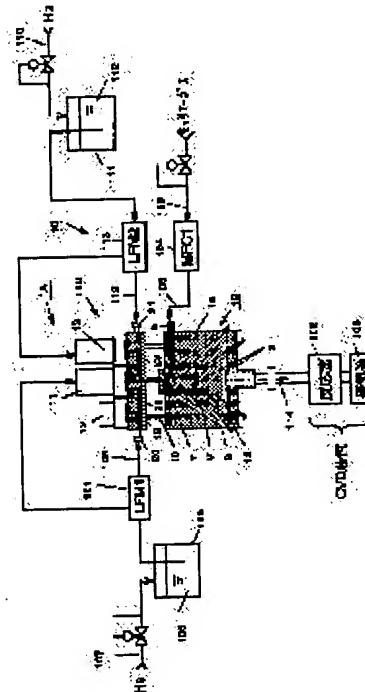
(72) Inventor : ONO HIROFUMI

## (54) VAPORIZING DEVICE

## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a vaporizing device to vaporize and feed a film forming material to a film forming device such as a CVD on the practical level in the practical use of a ferroelectric memory (FeRAM) using SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>209</sub> (SBT), Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>(PZT), etc., of a non-volatile memory.

SOLUTION: In a liquid material feed part 1A to feed a liquid material 106 carrying a film forming material to a vaporization part 1B, and a vaporizing device 100 to heat and vaporize the fed liquid material 106, and feed it to a reaction chamber 102 through association of the carrier gas 108, the inner surface of a vaporization space V provided in the vaporization part 1B is formed so that the liquid material 106 flows down from the inlet 7 of the liquid material 106 toward the outlet 18 of a vaporized material 114, and at least the lower inner surface of the inner surface to constitute the vaporization space V is of retention surface structure to retain the liquid material 106.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998, 2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-11634

(P2001-11634A)

(43)公開日 平成13年1月16日(2001.1.16)

(51)Int.Cl.  
C 23 C 16/44  
H 01 L 21/31

識別記号

F I  
C 23 C 16/44  
H 01 L 21/31

テマコード(参考)  
C 4K030  
B 5F045

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全9頁)

(21)出願番号

特願平11-187734

(22)出願日

平成11年7月1日(1999.7.1)

(71)出願人 390014409

株式会社リンテック

滋賀県野洲郡中主町大字乙窪字澤588番1

(72)発明者 小野 弘文

滋賀県滋賀郡志賀町小野朝日2丁目4番地

4

(74)代理人 100082429

弁理士 森 義明

Fターム(参考) 4K030 AA11 BA42 EA01 LA02 LA15

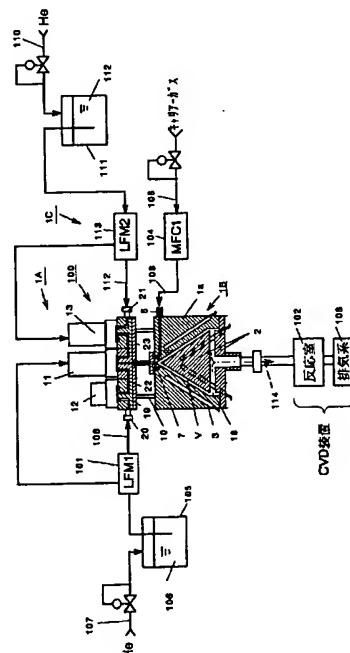
5F045 AB40 EB05 EE02 EE04

(54)【発明の名称】 気化装置

(57)【要約】 (修正有)

【課題】不揮発性メモリーの、 $SrBi_2Ta_2O_9$  (SBT)、 $Pb(Zr, Ti)O_3$  (PZT)などを用いた強誘電体メモリー (FeRAM) の実用化において、これらの膜を作成するための成膜原料を実用化レベルで CVD のような成膜装置に気化させて供給するための気化装置を提供する。

【解決手段】成膜原料を担持した液体原料106を気化部1Bに供給する液体原料供給部1Aと、供給された液体原料106を加熱し、気化させると共にキャリヤガス108に随伴させて反応室102に供給する気化装置100において、気化部1B内に設けられた気化空間Vの内面が液体原料106の入口7から気化原料114の出口18に向かって液体原料106が流下するように形成されており、前記気化空間Vを構成する内面の内、少なくとも下側の内面15が液体原料106を滞留させる滞留面構造となっている事を特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 成膜原料を担持した液体原料を気化部に供給する液体原料供給部と、供給された液体原料を加熱し、気化させると共にキャリヤガスに随伴させて反応室に供給する気化部とで構成された気化装置において、気化部内に設けられた気化空間の内面が液体原料の入口から気化原料の出口に向かって液体原料が流下するよう形成されており、前記気化空間を構成する内面の内、少なくとも下側の内面が液体原料を滞留させる滞留面構造となっている事を特徴とする気化装置。

【請求項2】 請求項1に記載の気化装置において、気化器本体内に末広がりの錐状の気化空間が形成されており、気化空間の頂部に液体原料の入口とキャリヤガスの噴出孔とが形成され、気化空間の底部に気化原料の出口が形成され、前記気化空間を構成する内面の内、少なくとも下側の内面に滞留面構造である凹凸が形成されている事を特徴する気化装置。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の気化装置において、気化空間の頂部に液体原料の液溜りが形成されており、前記液溜りに向かって或いは液溜り内にキャリヤガスの噴出孔が配設されている事を特徴する気化装置。

【請求項4】 気化空間が、円錐状である事を特徴する請求項2又は3に記載の気化装置。

【請求項5】 気化部と液体原料供給部とが熱的に遮断されている事を特徴とする請求項1～4の何れかに記載の気化装置。

【請求項6】 請求項1～5の何れかに記載の気化装置において、溶剤供給装置が液体原料供給部或いは気化部に設置されており、液体原料の気化部への供給が停止すると溶剤のみが液体原料供給部或いは気化部へ供給されるようになっている事を特徴とする気化装置。

【請求項7】 請求項1～6の何れかに記載の気化装置において、液体原料の入口に連通するようにキャリヤガスの噴出孔が穿設されている事を特徴する気化装置。

【請求項8】 請求項1～7の何れかに記載の気化装置において、錐状気化空間の底部周面に均等に気体原料の出口が形成されており、該出口が被供給側に接続する気体原料排出口に連通している事を特徴する気化装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液体又は粉体の成膜原料を溶媒に溶解或いは分散させた液体原料を気化さ

せた被供給源に供給する気化装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 最近、シリコン集積回路は、素子の微細化と高集積化が急速に進んできている。特にメモリー(DRAM)は、3年で4倍という急速な進歩を遂げている。高密度DRAMにおけるキャパシタ用絶縁膜は、従来の膜に変わってTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が実用化されつつある。さらには、BaSrTiO<sub>3</sub>(BST)などの高誘電率材料の実用化が必須の課題となっている。また、不揮発性メモリーでは、SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBT)、Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT)などを用いた強誘電体メモリー(FeRAM)の実用化が進められている。これらを使用した集積回路の実現は真近と予想されるが、まだ解決すべき課題は残っている。

【0003】 その中で最も重要かつ本質的課題は、これらの膜を作成するための成膜原料を実用化レベルでCVDのような成膜装置に気化させて供給するための気化装置の開発である。

【0004】 前記薄膜を作成するための前記成膜原料は液体か固体粉末である。液体原料は一般に沸点が高くその蒸気圧は極めて低く気化が非常に困難である。一方、固体原料は、昇華性のものが多くそのままでは気化できないので、有機溶剤に分散させる方法が一般的である。例えば、BSTの一成分であるBaには、Ba(DPM)<sub>2</sub>という化合物が多く用いられるが、これは白色固体である。これをテトラヒドロフラン(THF)、或いは酢酸ブチルなどの溶剤に分散させた液を使用し、次に述べる方法で気化・供給が試みられて来た。

## 【0005】 1) ポンプ圧送法

液体原料を高圧ポンプで圧送し、多数の金属製ディスクを積層した気化器に導入する方法である。気化器内に収納されている積層ディスクの中心には穴があいており、液体原料はそこから外周に向かって流れる。積層ディスクは加熱されており、その間に液体原料は積層ディスクから熱を与えられて気化する。この方式の問題点は、①ポンプを使用しているので、脈動が生じる。②ポンプの寿命が短くトラブルが多い。③積層金属ディスクの間に反応生成物または、溶媒だけが気化し必要な溶質(液体原料)が残渣としてディスク間に残り、100%の気化効率が得られない。④残渣による詰まりが生じる。⑤液体原料を溶した流量が正確に制御できない。⑥前記溶媒液の流量を任意に変更できないなどの多くの問題を有している。

## 【0006】 2) 焼結フィルター法

この方法は、液体流量制御器と、加熱された円筒内に焼結フィルターを内蔵したもので、1)のポンプ圧送法と比較すると、⑤⑥の問題は解決できているが、肝心の気化器部分でフィルターの目詰まりの問題の発生と、液体の流量制御器との間の配管内のデッドボリュウムによる応答遅れの問題が大きい。そのため、ロスタイムが、生じ、半導体製造装置の主流である枚葉式装置には適さない。

いという問題がある。

【0007】強誘電体薄膜を作成するための成膜原料を溶剤に溶解或いは分散させた液体原料を気化させる前記方法はいずれにしても、従来の気化器と比べて前記液体原料を気化させるためには気化領域をはるかに高温度にしなければならならず下記に示す種々の課題を抱えている。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、①気化領域を高温度にする場合の液体原料の安定な流量制御をいかに達成するかということ、②成膜原料と溶剤の大きな沸点の違いによる分別蒸発（蒸気圧の高い溶剤が先に蒸発し、蒸気圧の低い成膜原料が後に残留してしまう事）をいかに防ぐかということ、③更にそれに伴う原料残渣（液体原料の供給停止後、装置内に残留した液体原料の内の溶剤が揮散して成膜原料だけが残りこれが残渣となる）による気化装置内部での詰まりを解決すること、④更に、成膜速度を上げるために液体原料の流量増大の要求に対応することなどである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】「請求項1」は「成膜原料を担持した液体原料(106)を気化部(1B)に供給する液体原料供給部(1A)と、供給された液体原料(106)を加熱し、気化させると共にキャリヤガス(108)に随伴させて被供給側(102)に供給する気化装置(100)において、気化部(1B)内に設けられた気化空間(V)の内面(15)(16)が液体原料(106)の入口(7)から気化原料(114)の出口(18)に向かって液体原料(106)が流下するように形成されており、前記気化空間(V)を構成する内面(15)(16)の内、少なくとも下側の内面(15)が液体原料を滞留させる滞留面構造となっている」事を特徴とする。

【0010】これによれば、気化空間(V)の内面(15)(16)が液体原料(106)の入口(7)から気化原料(114)の出口(18)に向かって液体原料(106)が流下するように形成されているので、入口(7)から気化空間(V)内に入った液体原料(106)は加熱されている気化空間(V)の内面(15)(16)に接觸する。

【0011】液体原料(106)の量が少ない時は入口(7)近傍の内面(15)(16)を濡らして液膜を形成した後、全量が気化するが、液体原料(106)の量が多い時は一部の液体原料(106)は入口(7)近傍の内面(15)(16)に接觸して気化するが、残部は気化空間(V)の内面(15)(16)に沿って流下しようとする。処が、前記内面(15)(16)は液体原料(106)を滞留させる滞留面構造となっているために直ぐに流下してしまわず、前記内面(15)(16)を徐々にそして満遍なく流れて液膜を形成し且つその一部は滞留し、内面(15)(16)の熱によって徐々に気化する事になる。その結果、液体原料(106)がそのまま流下して気化原料(114)の出口(18)に入り込んで気化原料(114)の供給を妨げ、気化原料(114)の供給量に不安定性を発生させるような事

がなく、常時定常状態での気化原料(114)の供給が可能となる。

【0012】「請求項2」は請求項1に記載の気化装置(100)を更に具体的にしたもので、「気化器本体(1a)内に未広がりの錐状の気化空間(V)が形成されており、気化空間(V)の頂部に液体原料(106)の入口(7)とキャリヤガス(108)の噴出孔(8)とが形成され、気化空間(V)の底部に気化原料(114)の出口(18)が形成され、前記気化空間(V)を構成する内面(15)(16)の内、少なくとも下側の内面(15)に凹凸(R)が形成されている」事を特徴する。

【0013】気化空間(V)の形状は未広がりの錐状で、例えば円錐、角錐などが挙げられる。気化空間(V)の形状を未広がりの錐状とする事で気体原料(114)側の出口(18)に向かって内面(15)(16)の加熱接触面積を漸増させる事が出来、流入した液体原料(106)の気化の効率化と完全な気化を計っている。

【0014】「請求項3」は請求項1又は2に記載の気化装置(100)の他の実施例に關し、「気化空間(V)の頂部に液体原料(106)の液溜り(30)が形成されており、前記液溜り(30)に向かって或いは液溜り(30)内にキャリヤガス(108)の噴出孔(8)が配設されている」事を特徴する。

【0015】気化空間(V)の頂部に液体原料(106)の液溜り(30)を形成することで、気化空間(V)に流入した液体原料(106)は一旦ここに溜められ、且つここで噴出孔(8)から噴出したキャリヤガス(108)により徐々に溢出させて気化空間(V)の内面(15)(16)を流れてその上に薄い液膜を迅速に形成するようになる。その結果、高温で保たれている内面(15)(16)からの熱によって液膜の気化が円滑に行われ従来例のような脈動を生じる事なく定常状態で気化原料(114)の供給が行われる。

【0016】「請求項4」は気化空間(V)の形状に關し、「気化空間(V)が、円錐状である」事を特徴するもので、気化空間(V)が円錐状であり、その頂部に液体原料(106)の入口(7)を設ける事により、気化空間(V)内に滴下した液体原料(106)は円錐状の気化空間(V)の内面(15)(16)の全周に沿って均等に流下して液膜を形成するようになり、液膜の偏りをなくして均等な気化を実現している。

【0017】「請求項5」は請求項1～4の何れかに記載の気化装置(100)を更に限定したもので、「気化部(1B)と液体原料供給部(1A)とが熱的に遮断されている」事を特徴とする。

【0018】気化部(1B)は滴下した液体原料(106)を加熱して気化させる部分である。これに対して液体原料供給部(1A)は液体原料(106)や溶剤(112)の質量流量を正確に計量して供給する部分である。従って、この部分の温度上昇は機械精度の低下をもたらすだけでなく、特に液体原料(106)内の揮発性溶剤の突沸を誘発させ、気化原料(114)の供給に大きな変動を生じさせる。気化部(1B)と液体原料供給部(1A)とが熱的に遮断されおれば、前

記述沸現象をなくす事が出来、気化原料(114)の定常的供給を達成する事ができる。

【0019】「請求項6」は請求項1～5の何れかに記載の気化装置(100)の更なる限定に関し、「液体原料供給部(1A)或いは気化部(1B)に溶剤供給装置(1C)が設置されており、液体原料(106)の気化部(1B)への供給が停止すると溶剤(112)のみが液体原料供給部(1A)或いは気化部(1B)へ供給されるようになっている」事を特徴とする。

【0020】液体原料(106)の気化部(1B)への供給が停止すると、液体原料供給部(1A)或いは気化部(1B)内に残っている液体原料(106)内の揮発性溶剤が優先的に揮発して気化しにくい成膜原料のみが残留する。この残留残さが液体原料供給部(1A)或いは気化部(1B)内で凝固すると「詰り」の原因となる。そこで、液体原料(106)の気化部(1B)への供給が停止した時に溶剤(112)のみを液体原料供給部(1A)或いは気化部(1B)へ供給する事で残留した液体原料(106)を洗い流すことで「詰り」の発生をなくす事ができる。

【0021】「請求項7」は請求項1～6の何れかに記載の気化装置(100)におけるキャリヤガス(108)の噴出孔(8)の開口(1)に関し「液体原料(106)の入口(7)に連通するようにキャリヤガス(108)の噴出孔(8)が穿設されている」事を特徴する。

【0022】このようにすれば、入口(7)を通過している液体原料(106)に直接キャリヤガス(108)が吹き込まれて液体原料(106)内に大量の泡が生成され、入口(7)を出した処で大量の小さな泡が発生しその状態で気化空間(V)内に押し出される。そしてその大量の泡は、気化空間(V)の内面(15)(16)に付着して弾け、薄い液膜を生成すると共に内面(15)(16)の熱にて前述同様次第に気化していく。

【0023】「請求項8」は請求項1～7の何れかに記載の気化装置(100)における気体原料(114)の出口(18)に関し「錐状気化空間(V)の底部周面に均等に複数の気体原料(114)の出口(18)が形成されており、該出口(18)が被供給側(102)に接続する気体原料排出口(6)に連通している」事を特徴する。

【0024】これによれば、出口(18)が錐状気化空間(V)の底部周面に均等に形成されているので、錐状気化空間(V)の全周から均等に気化原料(114)が出口(18)に流入し、これが一つに集められて気体原料排出口(6)から被供給側(102)に排出されることになる。従って、錐状気化空間(V)の気化能力の最大限に發揮させる事が出来る。

【0025】

【発明の実施の態様】以下、本発明を図示実施例に従つて説明する。本発明で使用する成膜材料としては、前述のように高密度DRAMにおけるキャパシタ用絶縁膜としては「Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>」や高誘電率材料の「BaSrTiO<sub>3</sub>(BST)」が使用さ

れる。不揮発性メモリー用としては、SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBT)、Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>(PZT)などが用いられる。前記成膜原料は、液体か固体粉末である。前述のように液体成膜原料は、一般に沸点が高く蒸気圧は極めて低く、気化が非常に困難である。一方、固体成膜原料としては、例えばBa(DPM)<sub>2</sub>という化合物が挙げられるが、これを始め固体成膜原料には昇華性のものが多くそのままでは気化できないので、有機溶剤(テトラヒドロフラン(THF)、或いは酢酸ブチルなど)に分散させて使用する。

【0026】図1は本発明のブロック図で、液体容器(105)内の前記液体成膜材料又は粉末成膜材料を溶媒に溶解或いは分散させた液(以下、単に液体原料(106)とい)う)は加圧ガス(一般にヘリウムガス(107))によって加圧され、液体用マスフローメータ(101)に送られる。液体原料用マスフローメータ(101)では、設定された質量流量の液体原料(106)を気化装置(100)に送り出す。

【0027】溶剤容器(111)内の溶剤(112)は、一般的には前記液体原料(106)に使用される溶媒(勿論、異なるページ専用の溶剤でもよい)で、前記同様加圧ガス(一般にヘリウムガス(110))によって加圧され、溶剤用マスフローメータ(113)に送られる。溶剤用マスフローメータ(113)では、設定された質量流量の溶剤(112)を気化装置(100)に送り出す。

【0028】前記気化装置(100)は液体原料供給部(1A)と気化部(1B)とで構成され、気化部(1B)の上に断熱部材を介して液体原料供給部(1A)が載置されている。前記液体原料供給部(1A)は開閉弁(12)、液体原料流量制御バルブ(11)並びに溶剤流量制御バルブ(13)とで構成され、開閉弁(12)は液体原料流量制御バルブ(11)の一方の入口(22)に接続され、溶剤流量制御バルブ(13)は液体原料流量制御バルブ(11)の他の入口(23)に接続され、更に液体原料流量制御バルブ(11)の出口は導管(9)を介して気化部(1B)の入口(7)に接続されている。

【0029】気化部(1B)にはキャリアガス用マスフローコントローラ(104)を介してキャリヤガス(108)が供給されるようになっている。気化装置(100)で気化された気体原料(114)はキャリヤガス(108)と共にCVD装置の反応室(102)【この部分が被供給側である】に供給される。CVD装置の反応室(102)内は排気系(108)により減圧状態になっている。

【0030】前記気化装置(100)の開閉弁(12)、液体原料流量制御バルブ(11)及び溶剤流量制御バルブ(13)はプレート(19)の上に並設されている。一方、気化部(1B)は断熱部材(10)を介してプレート(19)の下方に離間して配設されており、気化部(1B)の熱が開閉弁(12)、液体原料流量制御バルブ(11)及び溶剤流量制御バルブ(13)側に伝達されないようにしている。本実施例では棒状の断熱部材(10)を使用しているが、当然これに限らず、断熱を満足するものであれば、どのようなもの或いは構造でも

50 よい。

【0031】前記開閉弁(12)の入口(20)は液体原料マスフローメータ(101)に接続されており、所定質量流量の液体原料(106)の供給を受ける。開閉弁(12)は液体原料流量制御バルブ(11)の一方の入口(22)に接続されており、弁操作により液体原料マスフローメータ(101)からの液体原料(106)の液体原料流量制御バルブ(11)への供給・遮断を行う。

【0032】溶剤流量制御バルブ(13)の入口(21)は、溶剤供給装置(1c)の一部を構成する溶剤用液体マスフローメータ(113)に接続されており、所定質量流量の溶剤(112)の供給を受ける。溶剤流量制御バルブ(13)は液体原料流量制御バルブ(11)の他方の入口(23)に接続されており、ここで弁操作により、開閉弁(12)が閉じられて液体原料(106)の供給が停止した時に溶剤用液体マスフローメータ(113)からの溶剤(112)を質量流量制御しながら液体原料流量制御バルブ(11)へ供給して液体原料流量制御バルブ(11)と気化部(1B)とをバージする。(これら液体原料供給部(1A)の作用の詳細に付いては後述する。)なお、前記溶剤供給装置(1c)は、溶剤用液体マスフローメータ(113)及び溶剤容器(111)並びにその付帯設備等で構成されている。

【0033】液体原料流量制御バルブ(11)の出口(24)と気化部(1B)の入口(7)とは導管(9)で接続され、前記液体原料(106)或いはバージ用の溶剤(112)はここを通って気化部(1B)に供給される。

【0034】気化部(1B)は、内部に錐状の空洞が形成された気化部本体(1a)と、前記空洞に収納される上部が錐状の内部気化ブロック(2)と、加熱ヒータ(3)とで構成されている。気化部(1B)の内部には、前記空洞の内壁(この部分を気化空間本体側内面(16)とする)と内部気化ブロック(2)の錐部(2a)の外面(この部分を気化空間ブロック側内面(15)とする)との間に錐状の気化空間(V)が形成される事になる。

【0035】前記錐状の気化空間(V)の形状は、本実施例では円錐をその代表例とするが、角錐或いは紡錘形、半球状であってもよく、要するに気化部(1B)内に設けられた気化空間(V)の内面(15)(16)が液体原料(106)の入口(7)から気化原料(114)の出口(18)に向かって液体原料(106)が流下するように形成されておれば足る。このように言えば、錐状でなくともよく例えば「斜めにした洗濯板状」のものでもよい。

【0036】この気化空間(V)の下端より少し上の部分に出口(18)が形成されており、前記出口(18)が気化部(1B)の底部に形成された気体原料排出口(6)を介してCVD装置の反応室(102)に接続されている。そして気化空間(V)の下端の前記出口(18)より下の部分(この部分を気化空間(V)の底溝部(17)とする)が何らかの都合で大量の液体原料(106)が供給され、気化しきれずに溢れた時の緊急避難的な液溜りとなるようにしてある。

【0037】前記出口(18)は気化空間(V)の底溝部(17)

に1箇所だけ設けていてもよいが、気化空間(V)の底部周面に均等に複数の気体原料(114)の出口(18)を形成しておけば、錐状気化空間(V)の全周から均等に気化原料(114)が出口(18)に流入し、これが一つに集められて気体原料排出口(6)から被供給側(102)に排出される事になり、錐状気化空間(V)の気化能力の最大限に発揮させる事が出来るようになる。

【0038】加熱ヒータ(3)は前記気化空間(V)を挟むよう気化部本体(1a)並びに内部気化ブロック(2)に適宜配設されており、気化空間(V)を内外から加熱するようになっている。

【0039】気化部本体(1a)の上面に形成されている入口(7)は気化空間(V)の先端に繋がっており、導管(9)内を通ってきた前記液体原料(106)或いは溶剤(112)はここから気化空間(V)内に導入される。

【0040】前記入口(7)の周囲にはリング状通孔(26)が形成されており、キャリヤガス入口(5)に連通しており、更に前記リング状通孔(26)から気化空間(V)の頂部に開口しているキャリヤガス噴出孔(8)が多数穿設されており、入口(7)から気化空間(V)内に流入してきた液体原料(106)或いは溶剤(112)にキャリヤガス(108)を軽く吹き付けるようになっている。

【0041】気化空間(V)を構成する気化空間ブロック側内面(15)と気化空間本体側内面(16)の面形状は、入口(7)から気化空間(V)内に流入してきた液体原料(106)が即座に流下しないように特殊な加工が施してある。

【0042】その一例を示すと、図3に示すように気化空間ブロック側内面(15)と気化空間本体側内面(16)に同心円にて多数の断面半円状のリング或いは図4に示すように同心円にて多数の断面段状のリング(R)(勿論、これだけに限られるものではなく粗面化したりメッシュ状(金網状)に、半球或いは錐状の窪みを多数形成したりしてもよく、要するに液体原料(106)の流下が阻害できるような凹凸構造或いは表面加工がなされておればよい)が形成されている。

【0043】次に、本発明の作用について説明する。液体原料(106)の反応室(102)への供給を行う場合に付いて説明する。この場合は、開閉弁(12)は開状態に保持され液体原料(106)は液体原料流量制御バルブ(11)に供給されるようになっている半面、溶剤流量制御バルブ(13)は閉じており、溶剤(112)は供給されないようになっている。

【0044】液体容器(105)内の前記液体原料(106)は加圧ガス(107)によって加圧され、液体用マスフローメータ(101)に送られ、設定された質量流量の液体原料(106)を開閉弁(12)に送り出す。開閉弁(12)は前述のように開状態であるから、液体原料(106)は開閉弁(12)をそのまま通過して液体原料流量制御バルブ(11)に至る。液体原料流量制御バルブ(11)には液体用マスフローメータ(101)から質量流量制御信号が送られており、前記制御

50 1)から質量流量制御信号が送られており、前記制御

信号に合わせて弁開度を調節し、液体原料流量制御バルブ(11)を所定の質量流量だけの液体原料(106)が気化部(1B)に供給される。

【0045】液体原料流量制御バルブ(11)の出口(24)から流出した液体原料(106)は導管(9)を通って気化部(1B)に送られ、気化空間(V)の頂部に開口している入口(7)から気化空間(V)内に滴下する。前記入口(7)の周囲にはキャリヤガス噴出孔(8)が多数穿設されており、入口(7)から気化空間(V)内に流入して来、そして質量流量制御がなされた液体原料(106)にキャリヤガス(108)を吹き付け、入口(7)の周辺に液滴を飛散させる。その一部は入口(7)付近に付着し、残部はそのまま落下して内部気化プロック(2)の錐部(2a)の頂点を濡らし周囲に円形に均等に流下して液膜を形成する。

【0046】一方、前記入口(7)付近で液体原料(106)の一部は気化するが、残部はその周囲の内面(15)(16)に付着し、或いは流下して液膜を形成する。この時、液体原料(106)の流下量が多い場合、内面(15)(16)に形成された断面半円状のリング(R)内に捕えられてその一部がリング(R)内を広がりつつ此処に溜め込まれる。このリング(R)は同心円状にて何重にも形成されているので、通常の場合は、滴下した液体原料(106)は気化空間(V)の底溝部(17)まで達する事なく全て内面(15)(16)に付着して液膜を構成する事になる。

【0047】前記内面(15)(16)は加熱ヒータ(3)にて加熱されているので、内面(15)(16)に付着した液膜は直ちに昇温し、気化しやすい溶剤成分は勿論、気化しにくい成膜成分もたちどころに気化する。気化した気化原料(14)は気化空間(V)に流入したキャリヤガス(108)に随伴されて出口(18)を通り、反応室(102)に供給される。

【0048】このように液体原料(106)は常時、一定の質量流量が厳密にコントロールされて供給するようになっているが、何らかの原因で液体原料(106)が過剰に供給されて溢れる可能性がある。その場合は気化空間(V)の底溝部(17)の液溜りに溜まり、出口(18)に流入しないようになっている。この底溝部(17)に溜まった液体原料(106)は徐々に気化される。これにより、万一このような状態になったときでも気化原料(114)の供給路が閉塞されたり、甚だしくは気化されずに液体原料(106)が反応室(102)に送り込まれる事がないようにしている。

【0049】液体原料(106)の供給が完了すると、開閉弁(12)が閉じ、液体原料流量制御バルブ(11)への液体原料(106)の供給が停止されると同時に液体原料流量制御バルブ(11)が全開し、且つ溶剤流量制御バルブ(13)が開く。これにより、ページ用の溶剤(112)が加圧ガス(110)によって溶剤容器(111)から圧送され、溶剤用マスフローメータ(113)からの質量流量制御信号によって溶剤流量制御バルブ(13)の弁開度が制御されて流量制御されつつ全開状態の液体原料流量制御バルブ(11)に送られ、ページ用の溶剤(112)が通流した部分を洗浄する。

【0050】液体原料流量制御バルブ(11)を通流したページ用の溶剤(112)はそのまま気化部(1a)の気化空間(V)に流入し、気化空間(V)内で気化しキャリヤガス(108)と混合して内面(15)(16)並びにその表面に形成されているリング(R)をフラッシング洗浄し、気化しにくい成膜成分も含めて付着している残留液体原料(106)を全て洗い流す。これにより、従来問題となっていた使用後の気化装置の詰り問題も完全に解消する事が出来るようになつた。

10 【0051】図5は、気化空間(V)の内面(15)(16)が段状のリング(R)で構成され、且つ液体原料(106)の入口(7)に連通するようにキャリヤガス(108)の噴出孔(8)が穿設されている。このようにすれば、入口(7)を通過している液体原料(106)に直接キャリヤガス(108)が吹き込まれて液体原料(106)内に大量の泡が生成され、入口(7)を出た処で大量の小さな泡が発生しその状態で気化空間(V)内に押し出される。そしてその大量の泡は、気化空間(V)の内面(15)(16)に付着して弾け、薄い液膜を生成すると共に内面(15)(16)の熱にて前述同様次第に気化していく。前記段状のリング(R)は泡が弾けて液膜となつた時に流下するのを妨げる役目をなす。

【0052】次に、図6に従つて、本発明に係る気化装置(100)の第2実施例に付いて説明する。この場合は気化空間(V)を構成する内部気化プロック(2)の錐部(2a)の頂部に液体原料(106)の液溜り(30)が形成され、その液溜り(30)に向かって或いは液溜り(30)内にキャリヤガス(108)の噴出孔(8)が配設されているものである。図の場合は、導管(9)を取り巻くノズル(5a)が液溜り(30)内に挿入され、液溜り(30)内に溜まった液体原料(106)をバブルリングするようになっている。

【0053】バブルリングされた液体原料(106)の一部は、液溜り(30)から溢出させられて気化空間(V)の内面(15)(16)を流れてその上に薄い液膜を迅速に形成する。気化空間(V)を形成する内面(15)(16)は高温に保たれているからその熱によって液膜の気化が円滑に行われる事になる。

【0054】また、図2は本発明のフローの第2実施例で、図1と異なる処は溶剤流量制御バルブ(13)が溶剤側開閉バルブ(12b)となっており、これが液体原料側開閉バルブ(12a)と共に左右にて流量制御バルブ(11)【この場合、流量制御バルブ(11)は液体原料(106)と溶剤(112)とを制御することになるので、単に流量制御バルブといふ名称にしている】に接続されている。そして液体原料用マスフローメータ(101)及び溶剤用マスフローメータ(113)から導出された信号ラインがスイッチ(SW)で端子(Sa)(Sb)との間で切替可能となっている。

【0055】この場合、液体原料(106)を供給する場合、液体原料側開閉バルブ(12a)を開き溶剤側開閉バルブ(12b)を閉じる。そして、スイッチ(SW)を端子(Sa)側に接続し、流量制御バルブ(11)の信号ラインを液体原料

11

用マスフローメータ(101)と接続して流量制御信号を液体原料用マスフローメータ(101)から受けるようになる。これにより、流量制御バルブ(11)は液体原料用マスフローメータ(101)からの流量制御信号に従って弁開度が制御される事になる。

【0056】液体原料(106)の供給が終了すると、逆に液体原料側開閉バルブ(12a)を閉じ溶剤側開閉バルブ(12b)を開く。そしてスイッチ(SW)を端子(Sb)側に切替え、流量制御バルブ(11)の信号ラインを溶剤用マスフローメータ(113)と接続して流量制御信号を溶剤用マスフローメータ(113)から受けるようになる。これにより、流量制御バルブ(11)は溶剤用マスフローメータ(113)からの流量制御信号に従って弁開度が制御される事になる。前記以外の点は図1の場合と同一であるので、その詳細は省略する。

【0057】【実験結果】同一寸法の気化装置3種類(A)(B)(C)を用いて比較試験を実施した結果、本発明における「滞留面構造」の効果は表1の通りであった。

1) 実験方法 液体原料(106)を前記気化装置(A)(B)(C)に供給し、気体原料排出口(6)から排出された気体原料(114)を液体窒素で冷却して凝固させ、これを電子天秤で秤量した。

2) 実験条件

気化器種類	気化器温度	キャリアーガス流量	最大気化能力液体流量
A	250C	200SCCM	0.1g/min
B	250C	200SCCM	0.2g/min
C	250C	200SCCM	0.6g/min

【0059】1) 気化可能流量：気化装置(A)に比べ本発明の気化装置(B)は2倍向上し、「滞留面構造」の効果が実証された。ただし、この場合は図5の気化部下部の側面に1箇所の気体原料排出口を設けたものであるので、気体原料排出口近傍部分では良く排出されるものの、離れている部分は排出能力が落ち、全体として均等に排出されなかつたため気化可能流量は2倍程度になった。そこで図5のようにより出口(18)の構成を検討することで気体原料(114)の排出能力を向上させることで、気化装置(A)に比べ本発明の気化装置(C)は5倍向上した。流量はウェハーサイズの拡大並びに成膜速度の向上に伴って増大化の要求が強い。本発明の気化装置(100)である(B)は勿論、特に(C)では、その要求に応える事が出来る。

2) 気化温度：強誘電体薄膜の原料化合物は、一般的に高沸点であるので、高温度での気化が必要である。しかし、高温度では熱分解しやすい。そのため気化効率が向上すれば、比較的の低温度での気化が可能となり、その点でも本発明は有利である。

【0060】

【発明の効果】本発明によれば、気化空間の内面が液体原料の入口から気化原料の出口に向かって液体原料が流下するように形成され、且つその内面は液体原料を滞留

12

\*① 液体成膜原料；Ba(DPM)<sub>2</sub>、Sr(DPM)<sub>2</sub>、ある種のアダクト化合物の酢酸ブチル溶液混合液 濃度 各0.15M

② 気化能力評価方法；液体窒素 コールドトラップ、電子天秤による秤量法

気化装置(A)；気化部の気化空間の内面は平坦な円錐面で、気化空間に連通する気体原料排出口は気化部下部の側面に1箇所設けられており、この部分から気化原料を外部に取り出した。(気化装置(A)は図示せず。)

10 気化装置(B)；気化部の円錐状の気化空間の内面には階段状凹凸リングが加工されており、気化空間に連通する気体原料排出口は気化部下部の側面に1箇所設けられており、この部分から気化原料を外部に取り出した。(気化装置(B)も図示していないが、図4の気化部下部の側面に1箇所の気体原料排出口を設けたものである。)

14 気化装置(C)；気化部(1B)の円錐状の気化空間(V)の内面には階段状凹凸リング(R)が加工されており、気化空間(V)の底部に設けられ、気体原料排出口(6)に連通孔する出口(18)が均等に4箇所設けられている。気化原料(14)は気体原料排出口(6)から取り出される。(図5参考)

20 3) 気化能力測定結果

【0058】

\* 【表1】

30 させる滞留面構造、例えば凹凸となっているために、気化空間に流入した液体原料は直ぐに流下してしまわず、前記内面に滞留し、たとえ気化しにくい成膜成分を含有していたとしても成膜成分も含めて徐々に気化する事になる。その結果、気化原料の供給量に不安定性を発生させるような事がなく、常時定常状態での気化原料の供給が可能となる。

40 【0061】また、気化空間の形状を末広がりの錐状とする事で、気体原料側の出口に向かって加熱接触面積を漸増させる事が出来、流入した液体原料の気化の効率化と完全な気化を計る事が出来る。

【0062】また、気化空間の頂部に液体原料の液溜りを形成することで、気化空間の内面上に薄い液膜を迅速に形成する事が出来ようになり、円滑な液膜の気化による定常状態での気化原料の供給を実現する事が出来る。

40 【0063】更に、気化空間の形状を「円錐状」にする事で、気化空間内に滴下した液体原料が内面を均等に流下して均等な液膜を形成するようする事が出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例のブロック図

【図2】本発明の第2実施例のブロック図

50 【図3】本発明に係る気化装置の気化部の断面図

【図4】図2の気化空間を主として表わした気化部の部分拡大断面図

【図5】図3の他の実施例の部分拡大断面図

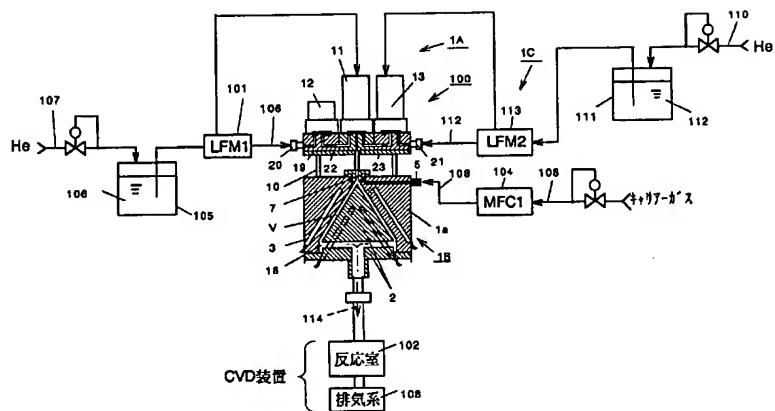
【図6】図3の更に他の実施例で、液溜りが形成された時の部分拡大断面図

### 【記号の説明】

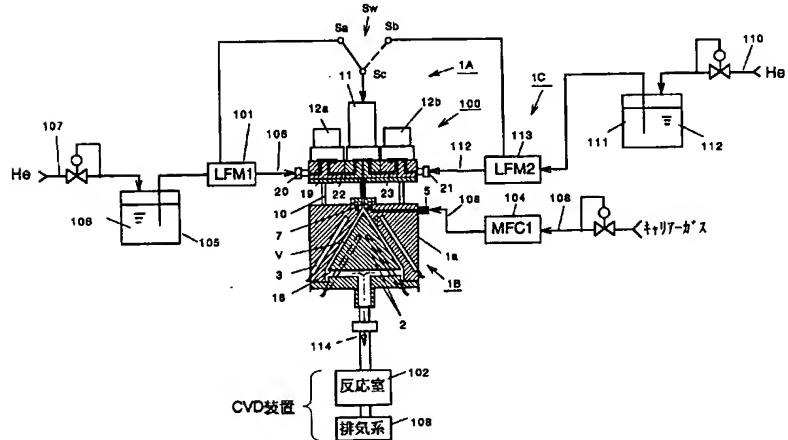
- (100) 水素装置
- (102) 反応室
- (106) 液体原料
- (108) キャリヤガス
- (112) 溶剤
- (114) 水素原料

(1A) 液体原料供給部  
 (1B) 氣化部  
 (1C) 溶剤供給装置  
 (V) 氣化空間  
 (R) 凹凸  
 (1a) 氣化器本体  
 (7) 入口  
 (8) 噴出孔  
 (15) (16) 内面  
 10 (18) 出口  
 (30) 液溜り

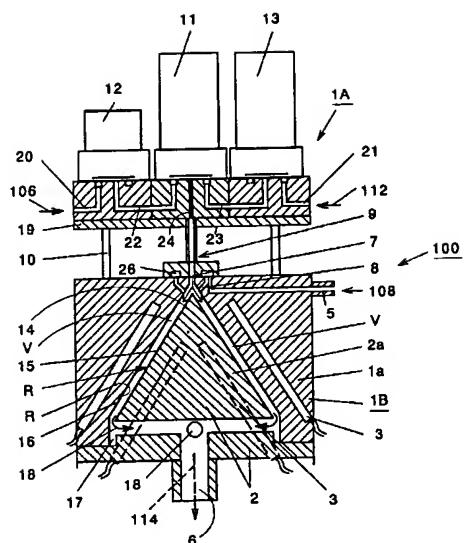
〔図 1〕



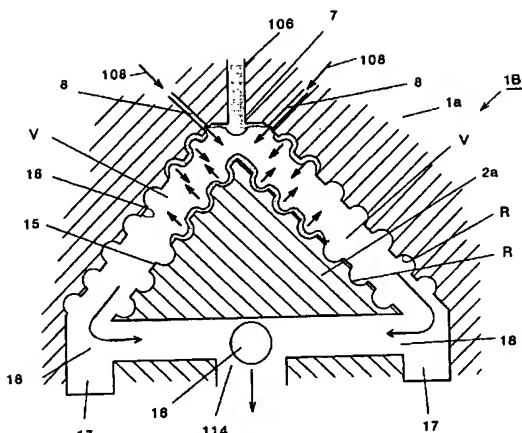
【図2】



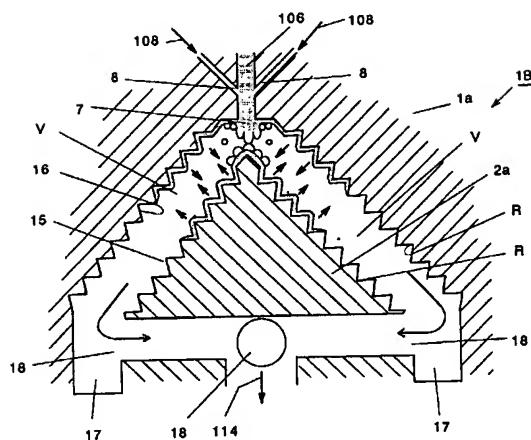
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

